

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 2 月 10 日 (10.02.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/012594 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 26/00 (74) 代理人: 安富 康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 20 号 中央ビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009849
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 4 日 (04.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): サカ
タインクス株式会社 (SAKATA INX CORP.) [JP/JP];
〒550-0002 大阪府 大阪市 西区江戸堀 1 丁目 2 3 番
3 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松岡 裕 (MAT-
SUOKA, Yutaka) [JP/JP]; 〒550-0002 大阪府 大阪市 西
区江戸堀 1 丁目 2 3 番 3 7 号 サカタインクス株式
会社内 Osaka (JP). 上野 吉昭 (UENO, Yoshiaki) [JP/JP];
〒550-0002 大阪府 大阪市 西区江戸堀 1 丁目 2 3 番
3 7 号 サカタインクス株式会社内 Osaka (JP). 加野
仁紀 (KANO, Masanori) [JP/JP]; 〒550-0002 大阪府 大
阪市 西区江戸堀 1 丁目 2 3 番 3 7 号 サカタインク
ス株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATING MATERIAL COMPOSITION WITH GAS-BARRIER PROPERTY, PROCESS FOR PRODUCING THE
SAME, AND GAS-BARRIER PACKAGING CONTAINER OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: ガスバリア性コーティング剤組成物、その製造方法及びそれを用いて得られるガスバリア性包装
容器

(57) Abstract: A gas-barrier coating material capable of giving a packaging material which, when formed so as to have a thin
gas-barrier layer, is highly transparent and has sufficient gas-barrier properties and which, when formed so as to have a gas-bar-
rier layer with an ordinary thickness, has higher gas-barrier properties; a process for producing such gas-barrier coating material;
and a packaging container with high gas-barrier properties which is obtained by coating with the gas-barrier coating material. The
gas-barrier coating material composition comprises as essential ingredients an ethylene/vinyl alcohol copolymer (A) obtained by
saponifying an ethylene/vinyl acetate copolymer, a lamellar inorganic compound (B), and a solvent, wherein the sum of the ingredi-
ents (A) and (B) is 1 to 30 wt.% based on the composition and the proportion of (A)/(B) by weight is from 30/70 to 50/50.

(57) 要約: 薄膜のガスバリア層を有する場合は、非常に透明で、しかも、充分なガスバリア性を有する包装材料
を得ることができ、一方、通常の膜厚のガスバリア層を有する場合は、より高いガスバリア性を有する包装材料を
得ることができる。ガスバリア性コーティング剤、このようなガスバリア性コーティング剤の製造方法及びガスバ
リア性コーティング剤をコーティング (塗工) して得られる高いガスバリア性を有する包装容器を提供する。本
発明は、エチレン-酢酸ビニル系共重合体をけん化して得られるエチレン-ビニルアルコール系共重合体 (A)、無
機層状化合物 (B) 及び溶剤を必須成分として含有するガスバリア性コーティング剤組成物であって、当該ガスバ
リア性コーティング剤組成物中に、(A) と (B) とを合計で 1~30 質量% 含み、かつ、(A)/(B) の質量
比率が (30/70) ~ (50/50) であるガスバリア性コーティング剤組成物である。

WO 2005/012594 A1

明細書

ガスバリア性コーティング剤組成物、その製造方法及びそれを用いて得られるガスバリア性包装容器

5

技術分野

本発明は、主として食品や医薬品の包装容器で利用されるガスバリア性コーティング剤組成物等に関する。より詳しくは、より薄膜であっても高いガスバリア性を有するガスバリア層を形成することが可能であり、また、従来のガスバリア性コーティング剤組成物では適用が困難であった、より高いガスバリア性が求められる包装容器の分野においても適用可能なガスバリア性コーティング剤組成物等に関する。

背景技術

15 プラスチック製容器や紙製容器は、従来においても食品や医薬品の包装用途で広く利用されているが、更に最近では、成形の容易性や軽量といった特徴を生かして、これまで金属缶やガラス瓶が主流であった液体食品等の容器にまで用途の拡大が図られている。

プラスチックや紙は、包装容器の基材として上記以外にも多くの優れた特徴を有するが、金属やガラスと比較して、基本的に酸素や水蒸気等のガスを遮断する能力（ガスバリア性）が低いために、酸化や吸湿により内容物の変質や腐敗が起
20 こりやすく、また、炭酸飲料等の包装容器として用いる場合には、炭酸ガスが抜けて清涼感がなくなる等の欠点を有している。

そこで、プラスチックや紙を包装容器の基材とする場合、基材層とは別に特定
25 の材料からなるガスバリア層を設けて、容器のガスバリア性を向上させる方法が用いられる。

例えば、プラスチック容器にガスバリア層を設ける場合、従来、最も簡単な方法として、ガスバリア性能に優れる塩化ビニリデン樹脂を塗工する方法が利用されていた。しかしながら、塩素系化合物である塩化ビニリデン樹脂は、廃棄、焼

却の際に有害物質を発生させる原因となり、最近では敬遠される材料となっている。

また、アルミの箔や蒸着フィルム、金属酸化物の蒸着フィルムを用いてガスバリヤ層を設ける方法も利用されており、ガスバリヤ性の高い包装容器を得るとい
5 う目的においては非常に効果的である。しかしながら、これらの材料は高価なために容器としてのコストが高くなるうえに、フィルム状の材料を積層できる形態の容器に利用が限定される等の問題がある。そして、アルミの箔や蒸着フィルムは透明性が要求される容器には利用できず、焼却の際に焼却炉を損傷する等の問題があり、また、金属酸化物の蒸着フィルムは、蒸着層の剥離やクラックが発生
10 しやすく、取り扱いが困難であるといった問題がある。

更に、最近では、環境にとって無害な塩素非含有化合物樹脂、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂やエチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）等を塗工して、低コストで簡単に、高いガスバリヤ層を設ける方法が研究されている。これらの樹脂は高結晶性であることを特徴とし、より高結晶性のポリビニルアルコール系樹脂は、乾燥状態において極めて優れたガスバリヤ性を有するが、吸湿性も高いため、高湿度下では結晶性がくずれてガスバリヤ性が低下するという問題がある。また、エチレンービニルアルコール系共重合体は、高湿度下でのガスバリヤ性の低下度合いはポリビニルアルコール系樹脂より少ないが、全体的にガスバリヤ性のレベルは不十分である。

そこで、これらの問題を解決するために、ガスバリヤ性能を有する樹脂と無機層状化合物とを併用したガスバリヤ性コーティング剤組成物が検討されており、特開平5-140344号公報には、特定量のエチレンービニルアルコール系共重合体樹脂と無機フィラーからなるガスバリヤ層を形成する方法が開示されている。しかしながら、この方法を用いて得られる包装容器では、やはり高湿度下でのガスバリヤ性が低く、特にガスバリヤ層の厚さが充分でないと、高いガスバリヤ性が得られないといった問題を有している。このようなコーティング剤では、
25 充分なガスバリヤ性を発揮させるためにコーティング層を厚くすると、重量がかさんで輸送や取り扱い等が困難になり、更に容器のコストが高くなることから、ガスバリヤ層の厚みを極力薄くしたうえで、充分なガスバリヤ性を発揮すること

ができるガスバリア性コーティング剤が強く要望されている。

- 一方、紙製の包装容器は、複雑な形状に加工しにくいことから、箱状の容器が中心となるが、成形に特別な金型や熱等を必要とせず、また、遮光性が高いという特徴から、最近ではプラスチックフィルムとの複合材料として、特に紫外線で
- 5 変質しやすい酒や牛乳等の飲料用容器として需要が高くなっている。ところが、ガスバリア層として利用されている材料はアルミの箔や蒸着フィルムであるため、焼却できるという紙製容器のせっかくの特徴が生かされず、これに代わって焼却時の負荷が十分に低減されたガスバリア層の形成材料が求められている。

10 発明の要約

- 本発明の課題は、上記問題点を解決することであり、薄膜のガスバリア層を有する場合は、非常に透明で、しかも、十分なガスバリア性を有する包装材料を得ることができ、一方、通常の膜厚のガスバリア層を有する場合は、より高いガスバリア性を有する包装材料を得ることができる、ガスバリア性コーティング剤を
- 15 提供することである。また、このようなガスバリア性コーティング剤の製造方法及びガスバリア性コーティング剤をコーティング（塗工）して得られる高いガスバリア性を有する包装容器を提供することである。

- 本発明は、エチレン-酢酸ビニル系共重合体をけん化して得られるエチレン-ビニルアルコール系共重合体（A）、無機層状化合物（B）及び溶剤を必須成分
- 20 として含有するガスバリア性コーティング剤組成物であって、該ガスバリア性コーティング剤組成物中に、（A）と（B）とを合計で1～30質量%含み、かつ、（A）／（B）の質量比率が（30／70）～（50／50）であるガスバリア性コーティング剤組成物である。

- 本発明はまた、上記ガスバリア用コーティング剤組成物を製造するガスバリア
- 25 性コーティング剤組成物の製造方法であって、該ガスバリア用コーティング剤組成物の製造方法は、上記エチレン-ビニルアルコール系共重合体（A）の溶液中に無機層状化合物（B）を混合し、高圧分散装置を用いて10MPa以上の加圧下で、無機層状化合物（B）を、上記溶液中に分散させる工程を含むガスバリア性コーティング剤組成物の製造方法である。

本発明はまた、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド及びポリスチレンからなる群より選択される少なくとも1種のプラスチックフィルム又はシートの表面の少なくとも一方に、上記ガスバリア性コーティング剤組成物を、乾燥皮膜としての膜厚が0.1～100 μ mとなる量で塗工して得られるガスバリア性複合プラスチックフィルム又はシートである。

本発明はまた、上記ガスバリア性複合プラスチックフィルムを成形して得られるガスバリア性包装容器である。

本発明はまた、上記ガスバリア性複合プラスチックシートを成形して得られるガスバリア性包装容器である。

10 本発明は、更に、チューブ状、トレイ状、カップ状、箱状又はボトル状に成形されたプラスチック容器に、更に、上記ガスバリア用コーティング剤組成物を、乾燥皮膜としての膜厚が0.1～100 μ mとなる量で塗工して得られるガスバリア性包装容器である。

15 本発明は、そして、紙と、上記ガスバリア性複合プラスチックフィルム又はシートとの複合層により形成されるガスバリア性包装容器である。

発明の詳細な開示

以下、本発明を具体的に説明する。

1. ガスバリア性コーティング剤組成物

20 <エチレンービニルアルコール系共重合体>

本発明のガスバリア性コーティング剤組成物で用いられるエチレンービニルアルコール系共重合体(A) (以後、「EVOH」と記載することがある。)は、エチレンー酢酸ビニル系共重合体をけん化して得られるものである。上記エチレンービニルアルコール系共重合体(A)は、エチレン成分の含有量が20～60
25 モル%であり、酢酸ビニル成分のけん化度が95モル%以上であるものが好ましい。

エチレンービニルアルコール系共重合体では、エチレン成分の含有量が少なくなるにつれて、乾燥した雰囲気下でのガスバリア性は高くなるが、ガスバリア層の耐水性、耐湿性、耐ストレスクラッキング性及び高湿度下におけるガスバリア

性が低下する傾向があり、一方、エチレン成分の含有量が多くなるにつれて、ガスバリア層の耐水性、耐湿性は向上するものの、乾燥した雰囲気下でのガスバリア性が低下する傾向がある。

- また酢酸ビニル成分のけん化度が低くなるにつれて、ガスバリア層のガスバリア性、耐油性等は低下する傾向がある。

しかしながら、エチレン成分の含有量及び酢酸ビニル成分のけん化度が上記の範囲にあるエチレンービニルアルコール系共重合体（A）を利用することにより、上記のいずれの性能においてもバランスのとれた良好なガスバリア層を得ることが可能である。

- またエチレンービニルアルコール系共重合体は、過酸化水素等を用いて分子鎖切断を行うことで、後記する溶剤に対する溶解性等の調整が可能であり、本発明のガスバリア性コーティング剤組成物においては、このような溶解性を調整したエチレンービニルアルコール系共重合体（A）を利用することが好ましい。

<無機層状化合物>

- 本発明のガスバリア性コーティング剤組成物で用いられる無機層状化合物（B）としては、溶剤中で膨潤・へき開する無機層状化合物が好ましく用いられる。これらの中でも膨潤性を持つ粘土鉱物が好ましい。粘土系鉱物は、シリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした8面体層を有する2層構造よりなるタイプと、シリカの4面体層が、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした8面体層を両側から挟んだ3層構造よりなるタイプに分類される。前者としては、カオリナイト族、アンチゴライト族等を挙げることができ、後者としては、層間カチオンの数によってスメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族等を挙げることができる。具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイト、スチーブンサイト、テトラシリリックマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石等が挙げられ、これらは、天然であっても合成物であってもよい。また鱗片状シリカ等も使用できる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、コーティング剤組成物に使用した場合のガスバリア性能、印刷適性から、モンモリロナイトの使用が好ましい。

<溶剤>

上記EVOHの溶剤としては、EVOHを溶解する水性、非水性のどちらの溶剤でも使用できる。特に本発明のガスバリア性コーティング剤組成物として、適度な固形分を維持するために、水30～95質量%と、炭素数2～4の低級アルコールであるエチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールの少なくとも1種を5～70質量%含む混合物を使用すると、EVOHの溶解性が良好となり好適である。この場合、アルコール成分としては、蒸発速度や水との相溶性等の面から、i s o -プロピルアルコールが好適である。なお、アルコールを70質量%より多く含む溶剤系では、無機層状化合物のへき開性や分散性が不十分となる傾向があり好ましくない。

<EVOHと無機層状化合物の含有量及び混合比率>

本発明において用いられるEVOH (A) と無機層状化合物 (B) との合計量は、ガスバリア性コーティング剤組成物全量に対して1～30質量%となる量である。EVOH (A) と無機層状化合物 (B) との合計量が1質量%未満である場合、一回の塗工で形成できるガスバリア層の膜厚が薄くなるため、厚いガスバリア層が必要な場合には何回も塗工が必要となり、塗工作業性が低下するおそれがある。一方、当該合計量が30質量%を超える場合、コーティング剤の流動性等が低下する傾向が見られ好ましくない。

また本発明において用いられるEVOH (A) と無機層状化合物 (B) との質量比率は、(A) / (B) が(30 / 70) ～ (50 / 50) の範囲である。無機層状化合物 (B) の質量比率が50質量%未満である場合は、高湿度下で十分な酸素バリア性が得られず、70質量%を超える場合は、塗膜の基材との密着性が不足して好ましくない。なお、上記ガスバリア性コーティング剤組成物は、溶剤とEVOH (A) と無機層状化合物 (B) とを必須とするもので、他の成分を含有してもよいものであるが、固形分の大部分は、(A) と (B) とから構成されるものであることが好ましく、これにより、(A) と (B) とが有する作用をより充分に発揮することができる。

EV OH (A) と無機層状化合物 (B) との質量比率 ((A) / (B)) は、固形分で換算したときの質量比率である。

<その他の添加剤>

更に本発明のガスバリア性コーティング剤組成物においては、ガスバリア性を低下させない範囲において、種々の性能を向上させるために、着色剤、レベリング剤、消泡剤、架橋剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、防腐剤等の各種添加剤を含んでもよい。

<コーティング剤組成物の製造方法>

上記溶剤中に、エチレンービニルアルコール系樹脂 (A) と、無機層状化合物 (B) とを含有させて、コーティング剤組成物を製造する方法としては、目的とする性能が得られる範囲において特に限定されないが、例えば、エチレンービニルアルコール系樹脂 (A) 溶液中に、無機層状化合物 (B) (必要により予め水等の分散媒体中に膨潤・へき開させておいてもよい) を添加混合し、無機層状化合物 (B) を分散させる方法；水等の分散媒体中に無機層状化合物 (B) を膨潤・へき開させた分散液に、エチレンービニルアルコール系樹脂 (A) (必要により予め溶剤に溶解させておいてもよい) を添加 (溶解) する方法等が挙げられる。

更に無機層状化合物のへき開を促進する方法としては、水等の分散媒体中に無機層状化合物を分散させた分散液、又は、上記溶剤中にエチレンービニルアルコール系樹脂 (A) と無機層状化合物 (B) とを添加・混合した混合液を、高速攪拌装置や分散装置を利用して攪拌・分散を行う方法が利用できる。

なお、透明で無機層状化合物の分散性が良好な分散液が得られる点から、分散装置としては高圧分散装置、超音波分散装置等を使用することが好ましい。そして好適に利用できる高圧分散装置としては、例えば、ゴーリン (APV ゴーリン社製)、ナノマイザー (ナノマイザー社製)、マイクロフルイタイザー (マイクロフライデックス社製)、アルチマイザー (スギノマシン社製)、DeBee (DeBee社製)、ニロ・ソアビホモジナイザー (ニロ・ソアビ社) 等が挙げられ、これらの機種を用いて、通常は10MPa以上の加圧下で分散処理を行うことがより好ましい。これらはいずれも商品名である。また、圧力条件が100MPaを超えると、無機層状化合物 (B) の粉碎が起こり易くなり、目的とするガスバ

リヤ性が充分とはならないおそれがあるため、100MPa以下とすることが好ましい。

以上の材料と製造方法によって得られた本発明のガスバリヤ性コーティング剤を塗工して得られるガスバリヤ層は、特に薄膜のガスバリヤ層であっても、また、
5 高湿度下においても高いガスバリヤ性を有するものである。

2. 包装容器

次に本発明のガスバリヤ性コーティング剤を塗工して得られる、ガスバリヤ性包装容器等について説明する。

まず、本発明で得られる包装容器が対象とする用途は、主に食品や医薬品を包
10 装するための各種の形状を有する包装容器であり、その基材となる材料によって、プラスチック製包装容器と紙製包装容器に大別できる。

<プラスチック製包装容器>

プラスチック製包装容器の基材として用いられる材料は、一般に包装容器で利用されている、容器形成能を有する熱可塑性樹脂等であれば特に制限はないが、
15 具体的には、ポリエチレン（低密度、高密度）、エチレンープロピレン共重合体、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル系共重合体、エチレンーメチルメクリレート共重合体、アイオノマー樹脂等のポリオレフィン類又はオレフィンと他のモノマーとの共重合体樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂；ナイロンー6、
20 ナイロンー6, 6、メタキシレンジアミンーアジピン酸縮重合体、ポリメチルメタクリルイミド等のポリアミド系樹脂；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；酢酸セルロース、ジ酢酸セルロース等の疎水化セルロース類；ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーブタジエン共重合体等のポリスチレン又はスチレンとアクリロニトリル等との共
25 重合体樹脂；ポリアクリロニトリルトリ樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体、セルロース誘導体、ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリメチレンオキシド樹脂等のその他の各種ポリマー類が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用しても

よい。そして、より好ましくは、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド及びポリスチレンからなる群より選択される少なくとも1種である。

更に本発明のガスバリア性コーティング剤組成物を塗工するプラスチック基材としては、容器に成形する前のフィルムやシート等の形状であってもよく、ある
5 いは、最終的な容器の形状に成形されたものであってもよい。また、単層を形成したものであってもよく、複合層を形成したものでもよい。

a. フィルム又はシート状基材にガスバリア層を設けて得られるガスバリア性包装容器

プラスチックのフィルム又はシートを包装容器の基材とする場合、あまり複雑
10 な形状に成形ができない代わりに、ガスバリア性コーティング剤組成物を容易に塗工でき、更に印刷等の装飾も合わせて行うことができる等の利点を有する。なお、フィルムとシートとの相違として、日本工業規格（JIS Z0108）の「包装用語」では、「プラスチックフィルム」とは、厚さ0.25mm未満のプラスチックの膜状のもの、「プラスチックシート」とは、厚さ0.25mm以上の
15 のプラスチックの薄い板状のものと規定されており、本発明においてもその規定を適用する。

このようなプラスチックのフィルム又はシートを用いて、ガスバリア性包装容器を製造する方法としては、まず、これら基材の表面の少なくとも一方に、本発明のガスバリア性コーティング剤組成物を塗工し、ガスバリア層を有するプラスチックフィルム又はシートを得る。このようにして得られるガスバリア性複合
20 プラスチックフィルム又はシートは、本発明の1つであり、後述するガスバリア性包装容器の1種としては、これを成形して得られるものであることが好ましい。

ここで、基材表面とガスバリア層との密着性を向上させるために、ガスバリア性コーティング剤組成物の塗工前に、必要に応じて、イソシアネート系、イミン系等の各種アンカーコート剤や接着剤を塗工しておいてもよく、また、印刷イン
25 キ等を印刷して装飾を行ってもよい。なお、ガスバリア性コーティング剤組成物及びアンカーコート剤や接着剤の塗工方法としては、フレキソやグラビア方式等のロールコーティング法、バーコーティング法、ロッドコーティング法、ドクターナイフコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング

法、ディッピング法等の各種塗工方法から、また、印刷インキの印刷方法としても、既知の印刷方法から、適宜、選択することができる。

- そして、更にプラスチックフィルムを利用する場合は、通常、熱溶融性ポリマーを積層して複合フィルムとし、熱溶融性ポリマー面同士を合わせて端部を加熱融着させる方法により、所望の袋状包装容器の形状に加工することができる。なお、プラスチックフィルムに熱溶融性ポリマーを積層する方法としては、プラスチックフィルムのガスバリア層を設けた面又は反対面に、ポリエチレンやポリエチレン-酢酸ビニル等の熱溶融性ポリマーを、溶融状態で圧着して薄膜状に積層する方法；前記熱溶融性ポリマーのフィルムを、接着剤を介して接着する方法；
- 10 ホットメルト型の接着剤を溶剤等に溶解して塗工する方法等が利用できる。

- 一方、基材自体により包装容器に成形可能なシートを利用する場合は、必要に応じて所定の形状に打ち抜いた後、金型等を使用して（加熱）加圧成形する方法等を用いて、カップやトレイ等所望の包装容器の形状に加工することができる。ただし、成形加工による基材の伸縮や変形の度合いが大きくて、ガスバリア層が
- 15 連続層を維持できない場合は、後記の様に予め容器の最終形状まで成型加工した後、ガスバリア層を設ける方法を利用することが好ましい。

更に、上記の方法で得られるガスバリア性複合プラスチックフィルム又はシートに発泡性を有するフィルムやシートを積層し、発泡と成型加工の処理をしてガスバリア性と断熱性等を有する包装容器を得ることもできる。

- 20 b. 容器の最終形状を有する基材にガスバリア層を設けて得られるガスバリア性包装容器

- シート状やプレート状のプラスチックを加圧法や真空法により成形する方法、粉末、チップ状、ペレット状、タブレット状や棒状のプラスチック材料を加熱溶融し、射出法、圧縮法、注型法又はブロー法等で成形する方法等により得られる
- 25 最終的な包装容器の形状を有するプラスチック基材に、本発明のガスバリア性コーティング剤組成物を各種塗工方法で塗工して、ガスバリア性包装容器を製造することができる。

ここで、包装容器の形状としては、箱状、チューブ状、トレイ状、カップ状、ボトル状等の代表的な形状や、その他のいかなる形状であっても差し支えない。

そして、ガスバリア性コーティング剤組成物の塗工方法としては、スプレーコーティング法、ディッピング法等の複雑な形状を有する基材表面の塗工に適する方法がより好適である。

- 5 なお、ガスバリア性コーティング剤組成物を塗工する場所は、容器の外表面であっても内面であっても、また、両面であってもよい。ガスバリア層が容器の外表面に設けられる場合は、更にプラスチックフィルムやポリマーの塗工皮膜をその外表面に設けて、ガスバリア層の保護等を行うと、より好適な包装容器を得ることができる。

<紙製包装容器>

- 10 包装容器の基材として紙を用いる場合、通常、容器の形状を維持するための紙と、液体食品の浸透や漏れ出しを防止するためのプラスチックフィルムとを積層した複合材料として利用される。その構成としては、良好な包装容器が得られれば特に制約はないが、例えば、牛乳等の包装容器では、ポリエチレン／（ガスバリア層（１））／紙／（ガスバリア層（２））／ポリエチレンの４層又は５層構成を例示することができる。なお、ガスバリア層（１）及びガスバリア層（２）
15 については、少なくともどちらか一つを含むものであってよい。日本酒用の包装容器としては、更にその材料構成を多層にし、内側（接液面）から順に、ポリエチレン／（ガスバリア層（１））／ポリエチレン／（ガスバリア層（２））／紙／（ガスバリア層（３））／ポリエチレンの５～７層の構成を例示することができる。なお、ガスバリア層（１）～（３）については、少なくともいずれか一つ
20 を含むものであってよい。

- そして、本発明のガスバリア性コーティング剤組成物を利用して紙容器にガスバリア層を設ける方法としては、まず、上記と同様の方法でガスバリア性コーティング剤組成物を塗工したプラスチックのフィルムやシートを、紙と貼り合わせて紙—プラスチックフィルム複合材料を得る方法等が好適に利用できる。
25

更に上記の紙—プラスチック複合材料を用いて包装容器を製造する方法としては、紙—プラスチック複合材料を所定の形に裁断した後、所定の形状となるように、のりしろを接着剤等で貼り合せる方法、又は、重ね合わせ面に熱溶融性の樹脂を積層しておいて、加熱により融着させる方法等が利用できる。

<ガスバリア層の厚さ>

上記の方法から得られるガスバリア性複合プラスチックフィルム又はシートや、容器の最終形状を有する基材にガスバリア層を設けて得られるガスバリア性包装容器において、本発明のガスバリア性コーティング剤組成物により形成されるガスバリア層の厚みは、ガスバリア層の乾燥皮膜として0.1～100 μ mが好ましい。ガスバリア層の厚みが0.1 μ m未満となった場合、目的とするガスバリア性が得ることが困難となり、一方、100 μ mを超える場合は、膜厚を厚くしてもガスバリア性の向上は見られず、また、高い透明性の要求される用途で利用する場合には好ましくない。より好ましくは、0.1～50 μ m程度である。なお、ガスバリア層が厚くなると、容器の変形に追随することが困難となって、クラック等が生じやすくなるため、特にフィルム状の基材が利用されている場合は、ガスバリア層を0.1～5.0 μ m程度とすることが好ましい。

本発明のガスバリア性コーティング剤組成物を利用したガスバリア性複合プラスチックフィルム又はシートや、包装容器において、透明性よりもガスバリア性の方を求められる場合は、膜厚の厚いガスバリア層を設けることが有利であり、高い透明性が求められる場合は、膜厚の薄いガスバリア層を設けることが有利であるが、どちらの場合においても、塗工方式で設けられる従来のガスバリア層と比較して、透明性が同等であれば良好なガスバリア性を有し、ガスバリア性が同等であれば良好な透明性を有するものである。

<包装容器の用途>

以上の材料と製造方法から得られる包装容器は、食品や医薬品の容器として好適に利用できる。例えば、食品用途としては、スナック菓子・インスタントラーメン・ボイル／レトルト食品等のための包装袋、マヨネーズ・ケチャップ等のためのチューブ状容器、麺類・味噌汁・吸い物等の乾燥食品やプリン・ゼリーのためのカップ状容器、お弁当や惣菜等のトレイ状容器、飲料・食用油・調味料等のボトル状容器、アルコール飲料や牛乳等の箱状容器等を挙げることができる。

また医薬品用途としては、粉末、タブレット、液体の各種医薬品の袋やビン、軟膏等のためのカップ状やチューブ状容器等を挙げることができる。

以上の材料と製造方法から得られた本発明のガスバリア性コーティング剤組成

物は、ガスバリア層の厚みを0.1 μm 程度の非常に薄い皮膜から100 μm 程度の比較的厚い皮膜の範囲で利用すると、優れた透明性と十分なガスバリア性を持ち合わせた包装容器、透明性を維持した中できわめて優れたガスバリア性を有する包装容器等、適宜、要求される性能に応じた包装容器を得ることができるものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例によって、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその主旨と適用範囲を逸脱しない限りこれらに限定されるものではない。なお、以下の記述において、「%」は「質量%」を示し、また、「部」は「重量部」を示す。

EVOH溶液の調製

調製例1

精製水50%、i s o -プロピルアルコール (IPA) 50%を含む混合溶剤60部に、EVOH (商品名「ソアノールD-2908」、日本合成化学社製) 30部を加え、更に30%の過酸化水素水10部を添加して攪拌下で80℃に加熱し、約2時間反応させた。

その後冷却してカタラーゼを3000 ppmになるように添加し、残存過酸化水素を除去した。これにより固形分30%のほぼ透明なEVOH溶液1を得た。

調製例2

精製水50%、i s o -プロピルアルコール (IPA) 50%を含む混合溶剤70部に、EVOH (商品名「ソアノールD-2908」、日本合成化学社製) 20部を加え、更に30%の過酸化水素水10部を添加して攪拌下で80℃に加熱し、約2時間反応させた。その後冷却してカタラーゼを3000 ppmになるように添加し、残存過酸化水素を除去した。これにより固形分20%のほぼ透明なEVOH溶液2を得た。

無機層状化合物分散液の調製

調製例 1

無機層状化合物であるモンモリロナイト（商品名「クニピアF」、クニミネ工業社製）5部を精製水95部中に攪拌しながら添加し、高速攪拌機にて十分に分散した。その後、40℃にて1日間保温して、固形分5%の無機層状化合物分散液1を得た。

実施例 1

（エチレンービニルアルコール系共重合体（A）／無機層状化合物（B）＝40／60）

10 精製水50%、IPA50%の混合溶剤60部に、EVOH溶液1を4部添加し、十分に攪拌混合した。更にこの溶液を高速攪拌しながら、無機層状化合物分散液1を36部添加し、高圧分散装置にて圧力50MPaの設定で分散処理を行った。これにより得られた固形分（（A）＋（B））3%のガスバリア性コーティング剤組成物は均一で安定であった。

15

比較例 1

（エチレンービニルアルコール系共重合体（A）／無機層状化合物（B）＝20／80）

20 精製水50%、IPA50%の混合溶剤50部に、EVOH溶液1を2部添加し、十分に攪拌混合した。更にこの溶液を高速攪拌しながら、無機層状化合物分散液1を48部添加し、高圧分散装置にて圧力50MPaの設定で分散処理を行った。これにより得られた固形分（（A）＋（B））3%のガスバリア性コーティング剤組成物は均一で安定であった。

25 比較例 2

（エチレンービニルアルコール系共重合体（A）／無機層状化合物（B）＝70／30）

精製水50%、IPA50%の混合溶剤75部に、EVOH溶液1を7部添加し、十分に攪拌混合した。更にこの溶液を高速攪拌しながら、無機層状化合物分

散液1を18部添加し、高圧分散装置にて分散処理を行った。これにより得られた固形分((A)+(B))3%のガスバリア性コーティング剤組成物は均一で安定であった。

5 比較例3

(エチレンービニルアルコール系共重合体(A)/無機層状化合物(B)=40/60)

精製水50%、IPA50%の混合溶剤93部に、EVOH溶液2を1部添加し、十分に攪拌混合した。更にこの溶液を高速攪拌しながら、無機層状化合物分散液1を6部を添加し、高圧分散装置にて分散処理を行った。これにより得られた固形分((A)+(B))0.5%のガスバリア性コーティング剤組成物は均一で安定であった。

比較例4

15 (エチレンービニルアルコール系共重合体(A)/無機層状化合物(B)=40/60)

30%の過酸化水素水50%、i s o -プロピルアルコール(IPA)50%を含む混合溶剤65部に、EVOH(商品名「ソアノールD-2908」、日本合成化学社製)14部を加え、攪拌下で80℃に加温し、約2時間反応させた。その後冷却してカタラーゼを7000ppmになるように添加し、残存過酸化水素を除去し、さらにモンモリロナイト(商品名「クニピアF」、クニミネ工業社製)21部を加え、攪拌した。これにより得られた固形分((A)+(B))35%のガスバリア性コーティング剤組成物は、流動性がなく均一な塗工ができないものであったため、評価を行わなかった。

25

実施例1及び比較例1～3によるガスバリア層の形成

実施例1、比較例1～3のガスバリア性コーティング剤組成物を255メッシュのフィルターにてろ過し、バーコーターにてガスバリア層の膜厚をそれぞれ0.3μm及び1.0μmの乾燥膜厚の設定で、ウレタン系アンカーコート剤を塗工

したOPPフィルム(商品名「パイレンP-2161」、東洋紡績社製、厚さ25 μ)に塗工した。なお、比較例3については、実施例1と同一の塗工条件でガスバリア層を設けたときに、実施例1の1回の塗工と同等の膜厚を得るために6回程度の塗工を必要とした。

5

評価方法

(1) 酸素透過度

JIS K7126 B法に準じて、酸素透過率測定装置(商品名、「OX-TRAN100」、Moccon社製)を用いて酸素透過度(OTR値)を測定した。なお、測定条件は、23℃、80%RH(相対湿度)の雰囲気下で行った。

10

(2) 透明性

上記の塗工物の透明性を目視にて評価した。その状態から、A:基材と同等、B:ほぼ透明、C:くもりが見られるの三段階で判定した。

(3) 基材との密着性

15 コーティング薄膜の表面にカッターナイフで3~4cm程度の×印の切れ込みを入れ、その上にセロハンテープを貼り付ける。貼り付けたセロハンテープを一気に剥がして、コーティング薄膜の剥離状態を目視で観察する。その剥離状態から、A:全く剥離しない、B:剥離が認められるの二段階で判定した。

これらの評価について、下記表1に示す。

20

表 1

| | 膜厚 (μm) | 酸素透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$) | | 透明性 | 基材との 密着性 |
|-------|-------------------------|---|-----------------------|-----|-------------|
| | | 実測値 | 換算値 ^{※1)} | | |
| 基材OPP | — | 1.78×10^1 | — | A | — |
| 実施例1 | 0.3 | 1.78×10^{-1} | 5.33×10^{-2} | A | A |
| | 1 | 1.58×10^{-1} | 1.58×10^{-1} | B | A |
| 比較例1 | 0.3 | 1.48×10^{-1} | 4.44×10^{-2} | B | B |
| | 1 | 1.28×10^{-1} | 1.28×10^{-1} | C | B |
| 比較例2 | 0.3 | 4.93×10^{-1} | 1.48×10^{-1} | A | A |
| | 1 | 2.96×10^{-1} | 2.96×10^{-1} | A | A |
| 比較例3 | 0.3 | 1.86×10^{-1} | 5.58×10^{-2} | A | A |
| | 1 | 1.60×10^{-1} | 1.60×10^{-1} | B | A |

上記表 1 中、「換算値※ 1」とは、ガスバリア層の厚みを $1 \mu\text{m}$ に換算したときの酸素透過度を示す。

- 15 表 1 より、実施例 1 のガスバリア性コーティング剤組成物は、 $0.3 \mu\text{m}$ の薄膜としたときでも十分なガスバリア性を有し、また、透明性は基材フィルムと同等の程度を維持できるものであることがわかる。更に、 $1.0 \mu\text{m}$ の薄膜としたときは、より優れたガスバリア性を有するものであることがわかる。

- これに対して、EVOH に対する無機層状化合物の含有比率が本発明の範囲より
20 り高い比較例 1 のガスバリア性コーティング剤組成物では、透明性及び基材フィルムに対する密着性が良好といえず、一方、上記比率が本発明の範囲より低い比較例 2 のガスバリア性コーティング剤組成物では、ガスバリア性が良好といえないものである。

- また、EVOH と無機層状化合物との合計含有量が本発明の範囲より少ない比
25 較例 3 のガスバリア性コーティング剤組成物では、実施例 1 と同等のガスバリア性を得るために多くの塗工回数を必要とし、塗工作業性が低いものである。

産業上の利用可能性

本発明のガスバリア性コーティング剤組成物から得られるガスバリア層は、従

来のものと比較して、より薄膜で高いガスバリア性が得られるものであるから、透明性とガスバリア性という相反する性能を高いレベルで両立でき、両性能を共に要求される分野において優れた性能を有する包装容器を製造することができる。

- また、ガスバリア層は薄膜になればなるほど高い透明性が得られ、厚くなると
- 5 高いガスバリア性が得られることになるから、より高い透明性が要求される分野や、より高いガスバリア性が要求される分野においても、優れた性能を有する包装容器を製造することができる。

- このような特徴を有する本発明のガスバリア性コーティング剤組成物を利用すると、特に酸素や水蒸気によって変質等の起こりやすい、食品や医薬品等の分野
- 10 において優れた効果を発揮する包装容器を製造することができるものである。

請求の範囲

1. エチレン-酢酸ビニル系共重合体をけん化して得られるエチレン-ビニルアルコール系共重合体 (A)、無機層状化合物 (B) 及び溶剤を必須成分として
5 含有するガスバリア性コーティング剤組成物であって、
該ガスバリア性コーティング剤組成物中に、(A) と (B) とを合計で 1~30 質量%含み、かつ、(A) / (B) の質量比率が (30/70) ~ (50/50) である

ことを特徴とするガスバリア性コーティング剤組成物。

10

2. 前記エチレン-ビニルアルコール系共重合体 (A) は、エチレン成分の含有率が 20~60 モル%であり、酢酸ビニル成分のけん化度が 95 モル%以上である

ことを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のガスバリア性コーティング剤組成物。

15

3. 請求の範囲第 1 又は 2 項記載のガスバリア性コーティング剤組成物を製造するガスバリア性コーティング剤組成物の製造方法であって、
該ガスバリア用コーティング剤組成物の製造方法は、前記エチレン-ビニルアルコール系共重合体 (A) の溶液中に無機層状化合物 (B) を混合し、高压分散装置を用いて 10 MPa 以上の加圧下で、無機層状化合物 (B) を、前記溶液中に
20 分散させる工程を含む

ことを特徴とするガスバリア性コーティング剤組成物の製造方法。

4. ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド及びポリスチレンからなる群
25 より選択される少なくとも 1 種のプラスチックフィルム又はシートの表面の少なくとも一方に、請求項 1 又は 2 記載のガスバリア性コーティング剤組成物を、乾燥皮膜としての膜厚が 0.1~100 μm となる量で塗工して得られる

ことを特徴とするガスバリア性複合プラスチックフィルム又はシート。

5. 請求の範囲第4項記載のガスバリア性複合プラスチックフィルムを成形して得られる
ことを特徴とするガスバリア性包装容器。
- 5 6. 請求の範囲第4項記載のガスバリア性複合プラスチックシートを成形して得られる
ことを特徴とするガスバリア性包装容器。
7. チューブ状、トレイ状、カップ状、箱状又はボトル状に成形されたプラスチック容器に、更に、請求の範囲第1又は2項に記載のガスバリア用コーティング剤組成物を、乾燥皮膜としての膜厚が0.1～100 μ mとなる量で塗工して得られる
ことを特徴とするガスバリア性包装容器。
- 10 7. チューブ状、トレイ状、カップ状、箱状又はボトル状に成形されたプラスチック容器に、更に、請求の範囲第1又は2項に記載のガスバリア用コーティング剤組成物を、乾燥皮膜としての膜厚が0.1～100 μ mとなる量で塗工して得られる
ことを特徴とするガスバリア性包装容器。
- 15 8. 紙と、請求の範囲第4項記載のガスバリア性複合プラスチックフィルム又はシートとの複合層により形成される
ことを特徴とするガスバリア性包装容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C26/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C26/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 9-174772 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 08 July, 1997 (08.07.97), (Family: none) | 1-8 |
| A | JP 62-202735 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 07 September, 1987 (07.09.87), (Family: none) | 1-8 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
08 December, 2003 (08.12.03)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.